

Claims

What is claimed is:

- 1 A dentifrice composition containing a dihydrate of dicalcium phosphate as main ingredient; comprising a monofluorophosphate salt and a polyphosphate salt as stabilizing ingredient, which selected from a sodium pyrophosphate or water-soluble sodium polyphosphate in each amount of 0.5 to 2 wt.% or insoluble sodium metaphosphate in an amount of 1 to 4 wt.% with respect to the total amount of the dentifrice composition.

⑫ 特許公報 (B2) 昭58-35163

⑬ Int.Cl.³
A 61 K 7/18識別記号
厅内整理番号
6675-4C⑭⑮ 公告 昭和58年(1983)8月1日
発明の数 1

(全6頁)

1

2

⑯ 歯磨

⑰ 特願 昭48-49351
 ⑲ 出願 昭48(1973)5月2日
 ⑳ 公開 昭49-133534
 ⑳ 昭49(1974)12月21日
 ㉑ 発明者 橋本 繁
 吹田市千里丘下27の23
 ㉒ 発明者 相本 健次
 豊中市新千里東町3の3
 ㉓ 出願人 サンスター株式会社
 高槻市朝日町3番1号
 ㉔ 代理人 弁理士 青山 葦外1名
 ㉕ 引用文献
 特公 昭38-6300 (JP, B1)
 特公 昭42-16958 (JP, B1) *Partial translation*
 特開 昭47-9350 (JP, A)
 特開 昭49-69848 (JP, A)

㉖ 特許請求の範囲

1 第二リン酸カルシウム2水化物を主基剤とする歯磨において、モノフルオルリン酸塩および、安定剤として、歯磨組成物の合重量に対して0.5～2重量%のピロリン酸ナトリウムもしくは水溶性ポリリン酸ナトリウムまたは1～4重量%の不溶性メタリン酸ナトリウムから選ばれるポリリン酸塩を配合したことを特徴とする歯磨。

発明の詳細な説明

本発明は、フッ素化合物としてモノフルオルリン酸塩を安定に配合した歯磨、さらに詳しくは、第二リン酸カルシウム2水化物を主基剤とする歯磨において、モノフルオルリン酸塩を長期間安定に配合せしめてなる歯磨に関する。

一般に、歯磨には、その基本的命題であるムシ歯抑制の効果を達成するために、通常種々の薬剤が配合されており、なかでもフッ素がきわめて効

果のあることが知られている。しかして、そのフッ素化合物としては、フッ化第一スズ(SnF_2)、フッ化ナトリウム(NaF)、フッ化アンモニウム((NH_4F) またはアルキルアミンフッ酸塩(通称5 アミンフルオライド: $\text{RNH}_2 \cdot \text{HF}$)などのごとき、フッ素イオン(F^-)による効果を期待するものと、モノフルオルリン酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}^2-$ イオンによる効果を期待するものがある。
 10 これらのフッ素化合物のうち、 SnF_2 や NaF などの F^- を利用してムシ歯抑制効果を達するばかりには、歯磨中に Ca^{++} を溶出する基剤を使用すれば歯磨中において不溶性のフッ化カルシウム(CaF_2)を生成し、折角の F^- が歯牙エナメル質と結合する力を失なつてムシ歯抑制効果を失なう。そのため F^- イオンを歯磨中で安定に保つためにには Ca^{++} をまつたく含まない不溶性メタリン酸ナトリウム(以下、IMPという)、プラスチック微粉末または難溶性のピロリン酸カルシウムを歯磨基剤として使用しなければならない。
 15 しかしながら、このような基剤では歯磨のpHが5～6に下り、香料選択の自由度が少なくなったり、コスト高でありまた研磨性および歯磨使用感の点でかならずしも満足すべきものではなく、現在、歯磨基剤としてもつとも広く利用されている第二リン酸カルシウム2水化物に比べて劣つている。

一方、 PO_3F^2- イオンを利用してムシ歯抑制効果をもたらすばあいには、 PO_3F^2- は Ca^{++} と結合しても比較的溶解度が高いため、基剤として第二リン酸カルシウム2水化物を用いるばあいでもそれほど PO_3F^2- が不溶化して水溶性のフッ素化合物が激減することはない。しかしながら、このような歯磨においても、長期保存中に、フッ素化合物が基剤表面に吸着または結合され、減少する欠点を有する。

本発明者らは、第二リン酸カルシウム2水化物

を主基剤とする歯磨において、フッ素化合物としてモノフルオルリン酸塩を配合するばあいに、長期保存によつても、前記のごときフッ素化合物の不溶化を起さず安定に保持させる方法を見出すべく種々研究を重ねた結果、ポリリン酸塩を添加することによりその目的を達しうることを知り、本発明を完成するにいたつた。

すなわち、本発明によれば、第二リン酸カルシウム2水化物を主基剤とする歯磨において、フッ素化合物としてモノフルオルリン酸塩を配合するに際し、ポリリン酸塩を安定剤として加えることにより、モノフルオルリン酸塩が安定化され、その歯磨を長期保存しても該フッ素化合物の減少が抑制されることを知つた。本発明のポリリン酸塩による安定化の機作は明確ではないが、ポリリン酸塩が基剤の第二リン酸カルシウム2水化物の固体表面に吸着結合し、あたかも第二リン酸カルシウム2水化物をポリリン酸塩で被覆したような形となり、第二リン酸カルシウム2水化物よりのCa⁺の溶出を抑制するため、歯磨系内に溶出されるCa⁺量が激減し、しかも溶出した少量のCa⁺は歯磨系内に溶存するポリリン酸塩のキレート作用によつてイオンの形を失ないモノフルオルイオン(PO₃F²⁻)との結合性が弱まつてモノフルオルイオン量を低下させることが少なくなるものと推定される。

本発明で用いられるモノフルオルリン酸塩としては、モノフルオルリン酸ナトリウム、モノフルオルリン酸カリウムおよびモノフルオルリン酸アンモニウムなどがあげられる。またポリリン酸塩としては、ピロリン酸ナトリウム(Na₄P₂O₇)、水溶性ポリリン酸ナトリウム、たとえば、トリポリリン酸ナトリウム(Na₅P₃O₁₀)、トリメタリン酸ナトリウム(Na₃P₃O₉)、テトラメタリン酸ナトリウム(Na₄P₄O₁₂)またはヘキサメタリン酸ナトリウム(Na₆P₆O₁₈)など、不溶性メタリン酸ナトリウム[(NaPO₃)_n]およびこれらの混合物があげられる。

本発明における安定化効果を達成するためには、40ポリリン酸塩を歯磨組成物の全重量に対して0.5%（重量%、以下同じ）以上とするのが好ましい。ただし、必要以上に多量に配合すると、歯磨が長期保存中にゲル化したり、また歯磨を内面なしの

アルミチューブに充填するようならばあいには落存ポリリン酸塩とアルミチューブとの間に化学反応を生じてアルミチューブの腐蝕が促進される。したがつて、ポリリン酸塩の配合割合は、たとえば5 ピロリン酸ナトリウムでは0.5～2%、水溶性ポリリン酸ナトリウムでは0.5～2%、不溶性メタリン酸ナトリウムでは1～4%とするのがとくに好ましい。なお、ピロリン酸ナトリウムを第二リン酸カルシウム2水化物の安定剤として歯磨に配合することが知られているが、その配合量はせいぜい0.2～0.3%程度であつて、この程度では本発明の目的であるフッ素化合物の安定化には寄与しない。

なお、本発明における、第二リン酸カルシウム2水化物を主基材とするとは、歯磨基剤として第二リン酸カルシウム2水化物が、その量的割合のいかんを問わず、かならず含まれるとの意であつて、他の基剤、たとえばIMPなどを含んでいてももちろんさしつかえない。他の基剤として15 IMPが配合されているばあいには、それは基剤として作用すると同時にフッ素化合物の安定剤としても作用する。

つぎに実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

常法によりつきの処方を有する練歯磨を調製した。

	(%)
第二リン酸カルシウム2水化物	48.00
カルボキシメチルセルロースナトリウム	1.00
ラウリル硫酸ナトリウム	1.50
グリセリン	
水	25.232
香料	1.00
サツカリンナトリウム	0.20
モノフルオロリン酸ナトリウム	0.758
殺菌剤、防腐剤	0.30

5

	(%)
不溶性メタリン酸ナトリウム	2.00

実施例 2

常法により、つぎの処方を有する練歯磨を調製した。

	(%)
第二リン酸カルシウム2水化物	48.00
カルボキシメチルセルロースナトリウム	1.00
ラウリル硫酸ナトリウム	1.50
グリセリン	20.00
水	25.232
香料	1.00
サツカリンナトリウム	0.20
モノフルオロリン酸ナトリウム	0.758
殺菌剤、防腐剤	0.30
ピロリン酸ナトリウム	2.00

実施例 3

常法により、つぎの処方を有する練歯磨を調製した。

	(%)
第二リン酸カルシウム2水化物	48.00
カルボキシメチルセルロースナトリウム	1.00
ラウリル硫酸ナトリウム	1.50
グリセリン	20.00
水	25.232
香料	1.00
サツカリンナトリウム	0.20
モノフルオロリン酸ナトリウム	0.758
殺菌剤、防腐剤	0.30
トリポリリン酸ナトリウム	2.00

5

(%)

第二リン酸カルシウム2水化物	48.00
カルボキシメチルセルロースナトリウム	1.00
ラウリル硫酸ナトリウム	1.50
グリセリン	20.00
水	25.232
香料	1.00
サツカリンナトリウム	0.20
モノフルオロリン酸ナトリウム	0.758
殺菌剤、防腐剤	0.30
ヘキサメタリン酸ナトリウム	2.00

参考例 1

常法により、つぎの処方を有する練歯磨を調製した。

	(%)
第二リン酸カルシウム2水化物	50.00
カルボキシメチルセルロースナトリウム	1.00
ラウリル硫酸ナトリウム	1.50
グリセリン	20.00
水	25.232
香料	1.00
サツカリンナトリウム	0.20
モノフルオロリン酸ナトリウム	0.758
殺菌剤、防腐剤	0.30

40 参考例 2

常法により、つぎの処方を有する練歯磨を調製した。

	(%)
不溶性メタリン酸ナトリウム	50.00
カルボキシメチルセルロースナトリウム	1.00
ラウリル硫酸ナトリウム	1.50
グリセリン	20.00
水	25.232
香料	1.00
サツカリンナトリウム	0.20
モノフルオロリン酸ナトリウム	0.758
殺菌剤、防腐剤	0.30

前記実施例1および参考例1および2でえられた歯磨を55℃で1カ月、35℃で3カ月または室温で2年間保存したのち、その水溶性フッ素量を測定した。その結果を第1表に示す。

なお、水溶性フッ素はつぎのようにして定量した。

(1) 試験検液の作成

歯磨2gを100mlビーカーに精秤し、正確に純水50mlを加え、マグネチックスターラーにて30分攪拌する。これを遠心管に移し、3300G(半径1.8cm、5000rpm)にて20分間遠心分離し、上澄液25mlをとる。これができるだけ少量の水で定量的に蒸留フラスコに洗い込む。ガラス玉8~12個、硫酸☆

☆ 50mlを加えて水蒸気蒸留を行なう。留出液を250mlメスフラスコに受ける。フラスコ内の温度が130℃になつたとき水蒸気を通じ始め、同時にフラスコ内の温度を135~145℃に保つように加熱調節する。留出液が200ml程度になるまで蒸留を続けたのち、純水を加えて正確に250mlとする。これを試験検液として直ちにつぎの発色操作に付す。

(2) 発色操作

試験検液10mlおよび水10mlを正確に25mlメスフラスコにとり、アルフツソン溶液(ランタン・アリザリンコンプレクゾンキレート+緩衝液)5mlおよびアセトン10mlを加え、かるく振りまぜ混和したのち、水を加えて正確に標線に合わせる。1.5時間室温で放置する。水を用いて調製した液を対照とし、波長620mμで試験検液を用いて調製した液の吸光度(E_T)を測定する。

(3) フッ素標準液の発色

検液とともに、フッ素標準液(NaF 22.1mgを水にとかして正確に500mlとする。F⁻=20μg/ml)10mlを正確にとり水を加えて正確に250mlとし、この液10mlを正確に25mlメスフラスコにとり、前記と同様に操作して調製した液の吸光度(E_S)を測定する。

(4) 計算式

つぎの式にしたがつて水溶性フッ素量を算定する。

$$\text{水溶性フッ素量 (ppm)} = \frac{E_T \times 10 \times 2}{E_S \times \text{試料の} g \text{数} \times \text{比色に用いた検液量 (ml)}}$$

第 1 表

	水溶性フッ素量 (ppm)			
	製造直後	55℃ 1カ月	35℃ 3カ月	室温 2年
実施例1	750	520	540	550
参考例1	730	380	390	400
参考例2	760	750	750	760

上記結果からも明らかなるごとく、本発明によ

る実施例1の歯磨では、基剤としてCa++を

溶出しないIMPのみを用いた参考例2の歯磨よりは水溶性フッ素保存性が劣るが、同じCa++を溶出する第二リン酸カルシウム2水化物を基剤とし、安定剤のポリリン酸ナトリウムを添加しない参考例1の歯磨に比し、数段すぐれた水溶性フッ素保持性を示す。

実施例5～7および比較例1および2

☆ 前記実施例2の処方において、ピロリン酸ナトリウムの配合量を下記第2表に示す割合にて用いて練歯磨を調製し、それを前記と同様に、55℃で1カ月、35℃で3カ月または室温で2年間保存したのち、その水溶性フッ素量を測定した。結果を第2表に示す。

☆

第 2 表

実施例、 比較例番 号	ピロリン酸ナ トリウム配合 量(%)	水溶性フッ素量(ppm)			
		製造直後	55℃ 1カ月	35℃ 3カ月	室温 2年
実施例5	0.5	740	510	505	510
実施例6	1	740	510	510	515
実施例7	2	740	520	510	515
比較例1	3	750	515	520	510
比較例2	5	750	515	510	530

注：比較例1および2においてはゲル化性が大となり、歯磨の性状が好ましくない。

以上の結果より、ピロリン酸塩の場合は歯磨組成物の全重量に対して0.5～2重量%の範囲が好ましい。

前記実施例5～7および比較例1において、ピロリン酸ナトリウムの代りに、水溶性ポリリン酸塩としてトリポリリン酸塩、トリメタリン酸塩、*

*テトラメタリン酸塩およびヘキサメタリン酸塩を、
25 また、不溶性ポリリン酸塩として不溶性メタリン酸塩を用い（いずれもナトリウム塩）、同様にしてその水溶性フッ素量を測定した。その結果を第3表に示す。

第 3 表

安定剤種類	配合量 (%)	水溶性フッ素量(ppm)				歯磨性状
		製造直後	55℃ 1カ月	35℃ 3カ月	室温 2年	
〔水溶性ポリ リン酸塩〕 トリポリリン 酸塩	0.2	750	380	370	380	良好
	0.5	750	520	530	520	"
	1	750	530	520	530	"
	2	750	540	540	520	"
	3	750	550	550	550	ゲル化性大
トリメタリン 酸塩	0.2	740	370	360	370	良好
	0.5	750	520	520	530	"

11

12

安定剤種類	配合量 (%)	水溶性フッ素量 (ppm)				歯磨性状
		製造直後	55°C 1カ月	35°C 3カ月	室温2年	
トリメタリン酸塩	1	750	530	520	530	良好
	2	755	520	530	520	"
	3	750	540	550	520	ゲル化性大
テトラメタリン酸塩	0.2	750	360	370	360	良好
	0.5	755	520	540	530	"
	1	760	510	540	530	"
	2	750	530	540	520	"
	3	750	540	550	540	ゲル化性大
ヘキサメタリン酸塩	0.2	750	370	380	360	良好
	0.5	760	510	520	520	"
	1	750	520	520	510	"
	2	760	520	510	530	"
	3	750	540	540	530	ゲル化性大
〔不溶性ポリリン酸塩〕 不溶性メタリン酸塩	0.5	750	370	360	370	良好
	1	755	530	520	530	"
	4	750	540	530	540	"
	5	750	540	540	530	ゲル化性大

第3表の結果より明らかなように、水溶性ポリリン酸塩の場合、歯磨組成物の全重量に対し0.5～2重量%の範囲が好ましいことがわかる。また、30不溶性ポリリン酸塩の場合は1～4重量%の範囲が好ましいことがわかる。

なお、通常、練歯磨の粘度は約700～1000cp程度が好ましいが、例えば、ピロリン酸ナト

リウムの配合量を6%にすると粘度は約2000cpに達し、チューブからの押し出しが困難となり、チューブ内面が腐蝕され、また、7%になると、粘度の測定が不能となり、チューブ内面の腐蝕がますます進んだ。この傾向は他の水溶性ポリリン酸塩および不溶性ポリリン酸塩の配合量を増加させた場合も同様であった。